

# MULTILAYER CARBON NANOTUBE FILMS

Publication number: JP2002542136 (T)

Publication date: 2002-12-10

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- International: C01B31/02; D01F9/127; C01B31/00; D01F9/12; (IPC1-7) C01B31/02; D01F9/127

- European: C01B31/02B; D01F9/127; Y01N6/00

Application number: JP20000612216T 20000414

Priority number(s): AU1999PP09764 19990416; WO2000AU00324 20000414

Also published as:

WO0063115 (A1)

ZA200108303 (A)

US6808746 (B1)

TW483870 (B)

EP1183210 (A1)

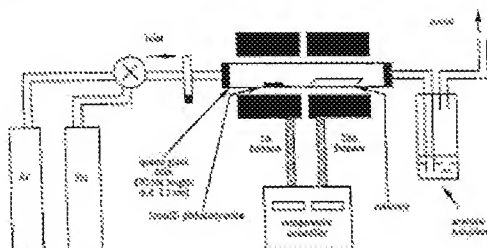
more >>

Abstract not available for JP 2002542136 (T)

Abstract of corresponding document: WO 0063115 (A1)

This invention relates to a process for the preparation of a substrate-free aligned nanotube film comprising: (a) synthesising a layer of aligned carbon nanotubes on a quartz glass substrate by pyrolysis of a carbon-containing material in the presence of a suitable catalyst for nanotube formation; and (b) etching quartz glass substrate at the nanotube/substrate interface to release said layer of aligned nanotubes from the substrate.

Another aspect of the invention provides a process for the preparation of multilayer carbon nanotube film comprising depositing a substrate-free carbon nanotube film onto another nanotube film. In yet another aspect of the invention there is provided a process for the preparation of a "hetero-structured" multilayer carbon nanotube film which includes one or more carbon nanotube layers together with layers of other materials, such as metal, semiconductor and polymer.



Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-542136

(P2002-542136A)

(43) 公表日 平成14年12月10日 (2002. 12. 10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 1 B 31/02

D 0 1 F 9/127

識別記号

1 0 1

F I

C 0 1 B 31/02

D 0 1 F 9/127

テマコード\* (参考)

1 0 1 F 4 G 0 4 6

4 L 0 3 7

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2000-612216(P2000-612216)  
(86) (22) 出願日 平成12年4月14日 (2000. 4. 14)  
(85) 翻訳文提出日 平成13年10月16日 (2001. 10. 16)  
(86) 国際出願番号 P C T / A U 0 0 / 0 0 3 2 4  
(87) 国際公開番号 W O 0 0 / 6 3 1 1 5  
(87) 国際公開日 平成12年10月26日 (2000. 10. 26)  
(31) 優先権主張番号 P P 9 7 6 4  
(32) 優先日 平成11年4月16日 (1999. 4. 16)  
(33) 優先権主張国 オーストラリア (A U)

(71) 出願人 コモンウェルス サイエнтиフィック  
アンド インダストリアル リサーチ オ  
ーガナイゼーション  
オーストラリア国 2601 オーストラリア  
ン キャピタル テリタリイ, キャンベ  
ル, ライムストーン アベニュー  
(72) 発明者 ダイ, ライミン  
オーストラリア国 ヴィクトリア, ウィー  
ラーズ ヒル, ジェルズ ロード 237  
(72) 発明者 ファン, シャオミン  
オーストラリア国 ヴィクトリア, クレイ  
トン, ウェリントン ロード 128  
(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外 3 名)

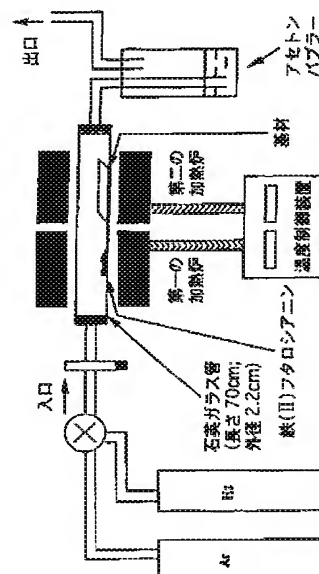
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層炭素ナノチューブフィルム

(57) 【要約】

本発明は、(a) ナノチューブの形成に適する触媒の存在下にて炭素含有材料の熱分解によって石英ガラス基材上に整列した炭素ナノチューブの層を合成し、(b)

ナノチューブ/基材界面で石英ガラス基材をエッチングして、基材から上記の整列したナノチューブの層を解放することを含んでなる、基材不含の整列したナノチューブフィルムの製造法に関する。本発明のもう一つの態様では、基材不含炭素ナノチューブフィルムを別のナノチューブフィルムに付着させることを含んでなる多層の炭素ナノチューブフィルムの製造法が提供される。更にもう一つの本発明の態様では、1以上の炭素ナノチューブ層を金属、半導体およびポリマーのような他の材料の層と共に含む「ヘテロ構造」の多層炭素ナノチューブフィルムの製造法が提供される。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 (a) ナノチューブの形成に適する触媒の存在下にて炭素含有材料の熱分解によって石英ガラス基材上に整列した炭素ナノチューブの層を合成し、

(b) ナノチューブ／基材界面で石英ガラス基材をエッチングして、基材から上記の整列したナノチューブの層を解放する

ことを含んでなる、基材不含の整列したナノチューブフィルムの製造法。

【請求項2】 炭素含有材料が、アルカン、アルケン、アルキン、芳香族炭化水素、およびそれらの遷移金属誘導体から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 触媒が遷移金属を包含する、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 触媒がFe、Co、Al、Ni、Mn、Pd、Cr、およびそれらの任意の適当な酸化状態の合金から選択される、請求項3に記載の方法。

【請求項5】 触媒を基材に組込む、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 触媒の少なくとも一部が炭素含有材料に包含される、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 触媒を包含する炭素含有材料がFe(II)フタロシアニン、Ni(II)フタロシアニン、フェロセン、およびニッケルジシクロペンタジエンから選択される、請求項6に記載の方法。

【請求項8】 追加の触媒または追加の炭素含有材料の供給源を熱分解工程で供給する、請求項6に記載の方法。

【請求項9】 熱分解を800℃～1100℃の温度範囲内で行う、請求項1に記載の方法。

【請求項10】 工程(a)を流動型熱分解反応装置で行う、請求項1に記載の方法。

【請求項11】 基材で合成した整列した炭素分子が、反応装置中の炭素含有材料の流速を調節することによって制御される充填密度を有する、請求項10に記載の方法。

【請求項12】 整列した分子の層を、コーティングした基材をフッ化水素

酸の水溶液に浸漬しまたは接触させることによって基材からエッチングする、請求項1に記載の方法。

【請求項13】 (a) ナノチューブの形成に適する触媒の存在下にて炭素含有材料の熱分解によって適当な基材上に整列した炭素ナノチューブの層を合成して、ナノチューブでコーティングした基材を提供し、

(b) ナノチューブの形成に適する触媒の存在下にて炭素含有材料の熱分解によって上記ナノチューブをコーティングした基材上に整列した炭素ナノチューブの追加層を合成する

ことを含んでなる、多層炭素ナノチューブフィルムの製造法。

【請求項14】 基材が、石英ガラス、準多孔性シリカ、ナノ多孔性アルミナ、セラミック板、ガラス、黒鉛、および雲母から選択される、請求項13に記載の方法。

【請求項15】 基材が石英ガラスである、請求項14に記載の方法。

【請求項16】 工程(b)を繰返して、炭素ナノチューブを3層以上提供する、請求項13に記載の方法。

【請求項17】 工程(a)で用いたものとは異なる条件を用いて追加層を合成する、請求項13に記載の方法。

【請求項18】 (a) ナノチューブの形成に適する触媒の存在下にて炭素含有材料の熱分解によって金属、金属酸化物または半導体をコーティングした石英ガラス基材上に整列した炭素ナノチューブの層を合成し、

(b) 石英／金属表面上で上記基材をエッチングして、石英ガラスから上記ヘテロ構造の多層フィルムを解放する

ことを含んでなる、基材不含ヘテロ構造多層炭素ナノチューブフィルムの製造法。

【請求項19】 石英ガラス基材に、Au、Pt、Cu、Cr、Ni、Fe、Co、およびPdから選択された金属、インジウムスズ酸化物(ITO)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、およびMgOから選択された金属酸化物、または砒化ガリウム、砒化アルミニウム、硫化アルミニウム、および硫化ガリウムから選択された半導体材料をコーティングする、請求項18に記載の方法。

【請求項20】 基材不含の整列した炭素ナノチューブフィルムを多層構造に挿入することを含んでなる、ヘテロ構造の多層炭素ナノチューブフィルムの製造法。

【請求項21】 (a) ナノチューブの形成に適する触媒の存在下にて炭素含有材料の熱分解によって石英ガラス基材上に整列した炭素ナノチューブの層を合成して、ナノチューブをコーティングした基材を提供し、

(b) 該ナノチューブをコーティングした基材上に耐熱分解性材料の層をコーティングしてヘテロ構造の多層基材を提供し、

(c) ナノチューブの形成に適する触媒の存在下にて炭素含有材料の熱分解によって該ヘテロ構造の多層基材上に整列した炭素ナノチューブの追加層を合成する

ことを含んでなる、ヘテロ構造の多層炭素ナノチューブフィルムの製造法。

【請求項22】 請求項1に記載の方法に従って製造した基材不含の整列した炭素ナノチューブフィルム。

【請求項23】 請求項13の方法に従って更に製造した多層の炭素ナノチューブ。

【請求項24】 請求項18、20または21のいずれか一項に記載の方法に従って更に製造した基材不含のヘテロ構造炭素ナノチューブ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、多層炭素ナノチューブ材料の層のそれぞれの成分ナノチューブの層の厚み、直径および充填密度が調節可能である材料、およびそれらの製造法に関する。本発明は、炭素ナノチューブの1以上の層を含むヘテロ構造の多層炭素ナノチューブ材料、およびそれらの製造法にも関する。本発明は、エレクトロニクスフィールドエミッター (electron field emitters)、人工アクチュエーター、化学センサー、ガスストレージ (gas storage)、分子濾過膜、エネルギー吸収材料、分子トランジスター、および他の光電子装置など多くの分野における実際的応用のための材料からの装置の構築にも関する。

## 【0002】

炭素ナノチューブは、通常は直径が10オングストロームのオーダーであり、長さは数マイクロメートルまでである。これらの細長いナノチューブは、同心的に配置された炭素六角形であってチューブの両端が通常は五角形を含むフラーレン (fullerene) 様構造によってキャップが被されているものからなる。それらは壁の黒鉛リングの配置の直径およびヘリシティ (helicity) によって半導体または金属として作用することができ、異なる炭素ナノチューブ同士が互いに結合して、興味深い電氣的、磁性、非線形光学的、熱的および機械的特性を有する分子ワイヤーを形成することができる。これらの独特な特性により、炭素ナノチューブが材料科学およびナノテクノロジーにおいて様々な潜在的用途に用いられてきた。実際に、炭素ナノチューブは、パネルディスプレイにおけるエレクトロニクスフィールドエミッター、単分子トランジスター、走査型プローブ顕微鏡チップ、ガスおよび電気化学エネルギーストレージ、触媒およびタンパク質/DNA支持体、分子濾過膜、およびエネルギー吸収材料の新規材料として提案されている (例えば、M. Dresselhaus, et al., Phys. World, January, 33, 1998; P. M. Ajayan, and T. W. Ebbesen, Rep. Prog. Phys., 60, 1027, 1997; R. Dagani,

C & E News, January 11, 31, 1999を参照されたい)。

#### 【0003】

上記用途のほとんどについて、整列した炭素ナノチューブを調製して個々のナノチューブの特性を容易に評価することができ且つそれらを装置に効果的に組込むことができるようにすることが極めて望ましい。アーク放電や接触熱分解のような普通の技術の大部分によって合成された炭素ナノチューブは、ランダムに絡み合った状態で存在することが多い(例えば、T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, Nature 358, 220, 1992; M. Endo et al., J. Phys. Chem. Solids, 54, 1841, 1994; V. Ivanov et al., Chem. Phys. Lett., 223, 329, 1994を参照されたい)。しかしながら、整列した炭素ナノチューブが、合成後操作(例えば、M. Endo, et al., J. Phys. Chem. Solids, 54, 1841, 1994; V. Ivanov, et al., Chem. Phys. Lett., 223, 329, 1994; H. Takikawa et al., Jpn. J. Appl. Phys., 37, L187, 1998を参照)、または合成によって誘発される整列(例えば、W. Z. Li, Science, 274, 1701, 1996; Che, G., Nature, 393, 346, 1998; Z. G. Ren, et al., Science, 282, 1105, 1998; C. N. Rao, et al., J. C. S., Chem. Commun., 1525, 1998を参照)によって最近調製されている。

#### 【0004】

多層の半導体材料および装置の使用は多くの用途に極めて望ましいことが立証されているので、整列した炭素ナノチューブから作成した多層構造体は極めて興味深い。例としては、分子ビームエピタキシーを用いるヘテロ構造半導体材料としての砒化ガリウムと砒化アルミニウムの交互層からなる超格子の作成(M. A

. Herman and H. Sitter, 「ビームエピタクシー：基礎と現状 (Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status)」, Springer-Verlag, ベルリン, 1989年)、ラングミュアプロジェクトおよび化学蒸着法を用いる有機電界放射トランジスタの構築 (M. F. Rubner and T. A. Skotheim, 「共役ポリマー (Conjugated Polymers)」,

J. L. Brédas and R. Silbey (監修), Kluwer Academic Publishers, ドルトレヒト, 1991年; G. Horowitz, Adv. Mater., 10, 365, 1998)、および逐次層吸着および溶液紡糸法を用いる有機発光ダイオードとしての共役ポリマーの多層薄膜の製造 (S. A. Jenekhe and K. J. Wynne, 「光子および光電子ポリマー (Photonic and Optoelectronic Polymers)」, ACS Sym. Ser. 672, ACS Washington, DC, 1995年; L. Dai, J. Macromole. Sci., Rev. Macromole. Chem. Phys. 1999, 39 (2), 273-387) が挙げられる。多層材料および／または装置の全般的特性は、層のそれぞれの成分材料の固有の特性だけでなく、特定の層成順序、界面および表面構造によっても大きく変化し、従ってそれらの挙動のデザインおよび制御には追加のパラメーターが加えられる。大面積にわたって垂直に整列した炭素ナノチューブの多層構造体を逐次合成によってまたは基材不含ナノチューブフィルムを移すことによって調製することができることを見いだした。

#### 【0005】

第一の態様によれば、本発明は、基材不含の整列したナノチューブフィルムの製造法であって、

(a) ナノチューブの形成に適する触媒の存在下にて炭素含有材料の熱分解によって石英ガラス基材上に整列した炭素ナノチューブの層を合成し、



(b) ナノチューブ／基材界面で石英ガラス基材をエッチングして、基材から上記の整列したナノチューブの層を解放することを含んでなる、方法を提供する。

【0006】

石英ガラス基材をエッチングすることによって整列したナノチューブの層を分離することにより、生成するナノチューブフィルムを電極のような別の基材上に付着させ、および／または多層材料の一層として含め、整列したナノチューブの一体性が移入フィルムで十分に保持されるようにすることができる。

【0007】

炭素含有材料は、炭素を含み且つ適当な触媒の存在下で熱分解を行ったとき炭素ナノチューブを形成することができる任意の化合物または物質でよい。適当な炭素含有材料の例としては、アルカン、アルケン、アルキン、または芳香族炭化水素およびそれらの誘導体、例えばメタン、アセチレン、ベンゼン、Fe(II)フタロシアニンのような遷移金属フタロシアニン、およびフェロセンおよびニッケルジシクロペンタジエンのような他の有機金属化合物が挙げられる。

【0008】

触媒は、熱分解条件下で炭素含有材料の整列した炭素ナノチューブへの転換を触媒するのに適当な任意の化合物、元素または物質でよい。触媒は、Fe、Co、Al、Ni、Mn、Pd、Crのような遷移金属、またはそれらの任意の適当な酸化状態の合金であることができる。

【0009】

触媒を基材に組込むことができ、または炭素含有材料に包含させることができる。遷移金属触媒を包含する炭素含有材料の例は、Fe(II)フタロシアニン、Ni(II)フタロシアニン、ニッケルジシクロペンタジエン、およびフェロセンである。触媒と炭素含有材料とが同一材料に包含されるときには、追加の触媒または追加の炭素含有材料の供給源を供給する必要があることがある。例えば、フェロセンを触媒および炭素の供給源として用いるときには、エチレンのような追加の炭素供給源を供給して、必要なナノチューブの成長を行う必要がある。

【0010】

用いられる熱分解条件は、用いられる炭素含有材料の種類および触媒の種類、並びに必要とされるナノチューブの長さおよび密度によって変化する。これについては、温度、時間、圧力、または熱分解反応装置中の流速のような熱分解条件を変化させて、様々な特徴を有するナノチューブを得ることができる。

#### 【0011】

例えば、高温で熱分解を行うと、低温で調製したものと比較して異なる塩基末端構造を有するナノチューブを生成することができる。熱分解は、一般に800℃～1100℃の温度範囲で行われる。同様に、流動型熱分解反応装置中の流速を低くすることにより、ナノチューブの充填密度を小さくすることができ、またその反対も可能である。当業者であれば、熱分解の条件を選択して、制御し、所望の特徴を有するナノチューブを得ることができるであろう。

#### 【0012】

石英ガラス基材は、コーティングした石英ガラス基材にこの基材から炭素ナノチューブフィルムを解放しまたは石英ガラス基材を溶解することができる条件を施すことによってエッチングすることができる。例えば、コーティングした基材を、フッ化水素酸の水溶液に浸漬しまたは接触させることができる。

#### 【0013】

本発明のもう一つの態様では、多層炭素ナノチューブフィルムの製造法であって、

(a) ナノチューブの形成に適する触媒の存在下にて炭素含有材料の熱分解によって適当な基材上に整列した炭素ナノチューブの層を合成して、ナノチューブでコーティングした基材を提供し、

(b) ナノチューブの形成に適する触媒の存在下にて炭素含有材料の熱分解によって上記ナノチューブをコーティングした基材上に整列した炭素ナノチューブの追加層を合成する

ことを含んでなる、方法が提供される。

#### 【0014】

この態様によれば、基材は、用いられる熱分解条件に耐えることができ且つ整列した炭素ナノチューブの成長を支持することができる任意の基材であることが

できる。適当な基材の例としては、石英ガラス、準多孔性シリカ、ナノ多孔性アルミニウム、セラミック板、ガラス、黒鉛、および雲母が挙げられる。好ましくは、基材は石英ガラスである。

#### 【0015】

本発明のこの態様の第二工程を繰返して、3層以上の炭素ナノチューブを提供することができる。

#### 【0016】

工程（b）に用いられる熱分解条件は、工程（a）で用いた条件と同一であることもまたは異なることもできる。同様に、任意の追加層の合成に関する熱分解条件は、工程（a）または（b）で用いた条件と同一であることもまたは異なることもできる。熱分解条件を変化させることによって、ナノチューブ層のそれぞれについて導電率のような特徴が異なり、ダイオード様電子装置または各表面に異なる材料を有する非対称層状複合体材料を製造することができる様々な構造の層を提供することができる。

#### 【0017】

石英ガラスを基材として選択し、上記の方法によってフィルムを基材から解放することによって整列した炭素ナノチューブの基材不含多層フィルムを調製することもできる。

#### 【0018】

本発明のもう一つの態様では、基材不含炭素ナノチューブフィルムを別の炭素ナノチューブフィルムに付着させることを含んでなる多層炭素ナノチューブフィルムの製造法が提供される。

#### 【0019】

この態様は、多層炭素ナノチューブフィルムの形成の代替法を表している。本発明のこの態様によれば、炭素ナノチューブフィルムは単層または多層であってもよく、これが形成される石英ガラス基材から解放されて、別の炭素ナノチューブフィルムであってそれ自身単層または多層であってもよく且つ基材に付着していてもまたは基材不含であってもよいフィルム上に追加層（単数または複数）として付着する。この方法を繰返して、層の数を増加させることができる。

**【0020】**

本発明の更にもう一つの態様では、

(a) ナノチューブの形成に適する触媒の存在下にて炭素含有材料の熱分解によって金属、金属酸化物または半導体をコーティングした石英ガラス基材上に整列した炭素ナノチューブの層を合成し、

(b) 石英／金属表面で上記基材をエッチングして、石英ガラスから上記ヘテロ構造の多層フィルムを解放する

ことを含んでなる、基材不含ヘテロ構造多層炭素ナノチューブフィルムの製造法が提供される。

**【0021】**

本明細書で用いられる「ヘテロ構造」という用語は、1以上の炭素ナノチューブ層を金属、半導体、ポリマーなどの他の材料の層と共に包含する多層構造を表す。

**【0022】**

石英ガラス基材のコーティングに用いられる金属は、用いられる熱分解条件下で炭素ナノチューブの成長を支持することができる任意の適当な金属であることができる。適当な金属の例としては、Au、Pt、Cu、Cr、Ni、Fe、CoおよびPdが挙げられる。適当な金属酸化物の例としては、インジウムスズ酸化物(ITO)、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、およびMgOが挙げられる。半導体材料の例としては、砒化ガリウム、砒化アルミニウム、硫化アルミニウム、および硫化ガリウムが挙げられる。

**【0023】**

ヘテロ構造フィルムを石英ガラス基材からエッチングする前に、1以上の追加層をフィルムに加えることができる。これらの追加層は、適当な触媒の存在下で炭素含有材料の追加の熱分解によって加えられる炭素ナノチューブ層であってもよく、または基材不含単層または多層の整列した炭素ナノチューブフィルムの付着によって加えてもよい。これらの追加層は、任意の適当な方法によって炭素ナノチューブ層に付着した金属、金属酸化物、半導体またはポリマーのような他の材料の層を包含することもできる。適当なポリマーの例としては、共役(導電性

）ポリマー、温度／圧力感応ポリマー、生物活性ポリマー、およびエンジニアリング樹脂が挙げられる。

#### 【0024】

もう一つの態様では、本発明は、基材不含の整列した炭素ナノチューブフィルムを多層構造に挿入することを含んでなる、ヘテロ構造の多層炭素ナノチューブフィルムの製造法を提供する。

#### 【0025】

これに関して、多層構造としては、金属、金属酸化物、半導体材料、またはポリマーの層を挙げることができる。

#### 【0026】

本発明の更にもう一つの態様では、ヘテロ構造の多層炭素ナノチューブフィルムの製造法であって、

(a) ナノチューブの形成に適する触媒の存在下にて炭素含有材料の熱分解によって石英ガラス基材上に整列した炭素ナノチューブの層を合成して、ナノチューブをコーティングした基材を提供し、

(b) 該ナノチューブをコーティングした基材上に耐熱分解性材料の層をコーティングしてヘテロ構造の多層基材を提供し、

(c) ナノチューブの形成に適する触媒の存在下にて炭素含有材料の熱分解によって該ヘテロ構造の多層基材上に整列した炭素ナノチューブの追加層を合成する

ことを含んでなる、方法が提供される。

#### 【0027】

本発明の上記態様と同様に、炭素ナノチューブまたは他の材料の追加層を包含させることができ、フィルムを石英ガラスからエッチングして基材不含フィルムを提供することができる。

#### 【0028】

本発明の方法の任意の一つによって調製した多層フィルム、およびこれらの多層フィルムをコーティングしたまたは包含する装置、材料は、本発明の他の態様を表す。

## 【0029】

本発明の上記説明から明らかなように、本発明は多種多様な多層フィルムおよび構造体の調製を行うことができる。適当なマスキングおよびエッチング手法を用いてパターン化した層を提供することもできる。本発明の方法および形成されるフィルム構造体は、

- 1) 電子放射装置、
- 2) 電界放射トランジスター、
- 3) 光起電性電池の電極、および発光ダイオード、
- 4) 光電子素子、
- 5) ビスマスアクチュエーター、
- 7) 化学的および生物学的センサー、
- 8) ガスストレージ
- 9) 分子濾過膜、
- 10) エネルギー吸収材料

の用途に用いることができる。

## 【0030】

本発明は、添付の図面を参照する下記の幾つかの例の詳細な説明によって更に完全に理解することができる。これらの例は単に例示のためのものであり、発明を制限しようとするものではないことを理解すべきである。

## 【0031】

例1

## 整列した炭素ナノチューブの調製

整列した炭素ナノチューブを、石英ガラス管および独立した温度制御装置を取付けた二重加熱炉からなる流動反応装置中で適当な基材を用いてAr/H<sub>2</sub>下800-1100℃で鉄(II)フタロシアニンの熱分解によって調製した(図1)。図2aは、炭素ナノチューブの典型的な走査型電子顕微鏡画像(SEM, XL-30 FEG SEM, Philips, 5KV)であり、合成されたままのナノチューブは基材表面にほぼ垂直に整列することを示す。整列したナノチューブは、約25μmのかなり均一な管の長さで密に充填される。しかしな

がら、整列したナノチューブの長さは、実験条件（例えば、熱分解時間、流速）を変化させることによって制御可能な方法で広範囲に（数～数十 $\mu\text{m}$ ）変えることができる。約40の同心炭素シェルと約40nmの外径を有する十分に黒鉛化した構造体は、個々のナノチューブの高分解能透過型電子顕微鏡画像（HR-TEM, CM30, Philips, 300KV）で示される（図2b）。

#### 【0032】

##### 例2

整列した炭素ナノチューブの基材不含フィルムの調製

例1で調製した炭素ナノチューブは、基材（例えば、石英ガラス板）上では黒色層として見え、これは基材から粉末として剥がすことができた。更に重要なことには、この黒色付着物は、単にナノチューブが付着した石英板をフッ化水素酸水溶液（10－40%w/w）に浸漬することによって石英ガラスから基材不含の浮遊フィルムとして容易に分離された。この手法によって、ナノチューブフィルムを特定の目的の様々な他の基材（例えば、電気化学の電極）上に移し、整列したナノチューブの一体性の大半が移されたフィルムで保持されるようにすることができる。

#### 【0033】

##### 例3

自立性フィルムを繰返し移すことによる多層ナノチューブフィルムの調製

整列したナノチューブの基材不含フィルムは、本来ラングミュアブロッジェット法による高温でのナノチューブの成長に適さないことがあるもの（例えば、ポリマーフィルム）などの様々な基材に容易に移すことができる。基材不含ナノチューブフィルム同士を互いに繰返し付着させることによって、整列した炭素ナノチューブの多層フィルム（二重層構造について図3に示した）を得ることができる。任意の二つの連続層の間に異種成分を挿入したヘテロ構造の多層フィルムは、基質不含ナノチューブフィルムと異種材料とを交互に付着させることによって製造することができることが注目される。

#### 【0034】

##### 例4

多層ナノチューブフィルムを熱分解中にインシテュー（その場での）成長法によって調製した

図4 aは、第一のナノチューブ層を別の実験での第二層のナノチューブの成長のための基材として用いることによって調製した二重層炭素ナノチューブフィルムの典型的な走査型電子顕微鏡画像を示す。図4 bは、第一のナノチューブ層の形成時のモノマー流速を減少させることによって生成した二重層ナノチューブフィルムの相当するSEM画像であり、第二のナノチューブ層の充填密度が小さくなることを示している。従って、層のそれぞれにおける整列したナノチューブの長さおよび充填密度は、異なる合成経路の選択および／または実験条件（例えば、熱分解時間、流速）の変化によって変えることができることが分かる。更に、図4 aに関連した合成法では、二つの連続層のいずれかの間に異種材料（例えば、Au、Pt、CuおよびITO）を導入することによって、ヘテロ構造の多層ナノチューブフィルムを製造することができる。

#### 【0035】

本明細書および特許請求の範囲において、特に断らない限り、「含んでなる（comprise）」という単語、および「含んでなる（comprises）」および「含んでなる（comprising）」のような語尾変化は、記載した整数または工程、または整数または工程の群を含むが、任意の他の整数または工程、または整数または工程の群を除外しないことを意味すると理解されるであろう。

#### 【0036】

当業者であれば、本明細書に記載の発明は、具体的に記載したもの以外の変更および改質を受ける可能性があることを理解するであろう。本発明は、総てのこれらの変更および改質を包含すると理解されるべきである。本発明は、個々にまたは集合的に本明細書で言及しまたは指示した工程、特徴、組成物および化合物の総て、および上記工程または特徴の任意の二つ以上の任意且つ総ての組合せも包含する。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】



図1は本発明による整列した炭素ナノチューブの調製に適する熱分解流動反応装置を模式的に表したものである。

【図2】

図2 aは本発明によって調製した整列した炭素ナノチューブの走査型電子顕微鏡画像である。図2 bは個々の炭素ナノチューブの高分解能透過型電子顕微鏡画像である。

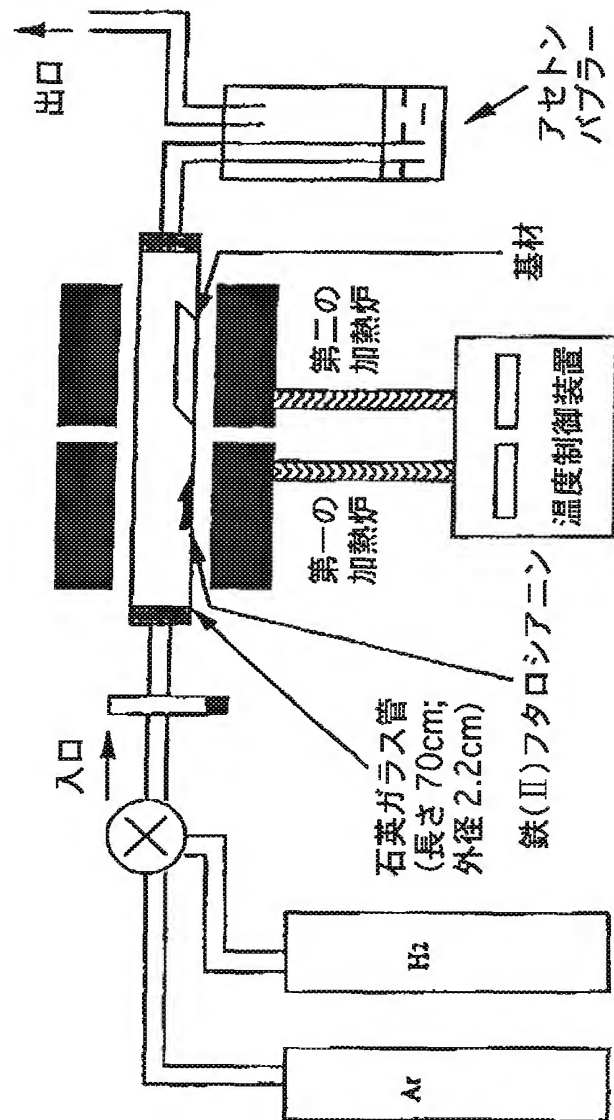
【図3】

図3は基材不含炭素ナノチューブフィルムの付着によって調製した二重層炭素ナノチューブ構造の走査型電子顕微鏡画像である。

【図4】

図4 aは第一のナノチューブ層を第二層の成長のための基材として用いて調製した二重層炭素ナノチューブ構造の走査型電子顕微鏡画像である。図4 bは第二層の合成中に流速を減少させたこと以外は、図4 aと同様の画像である。

【図1】



【図2a】

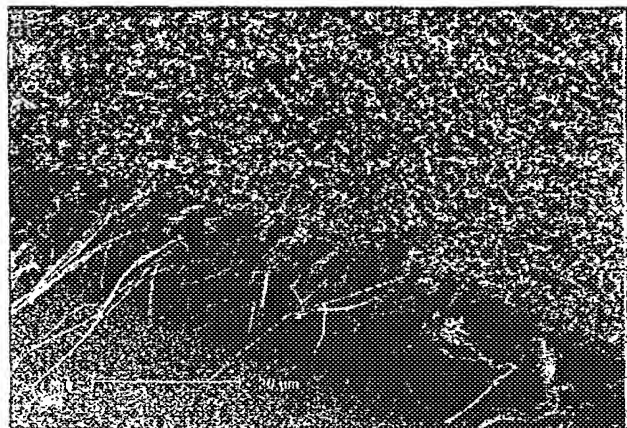


Figure 2a

(a)

【図2b】

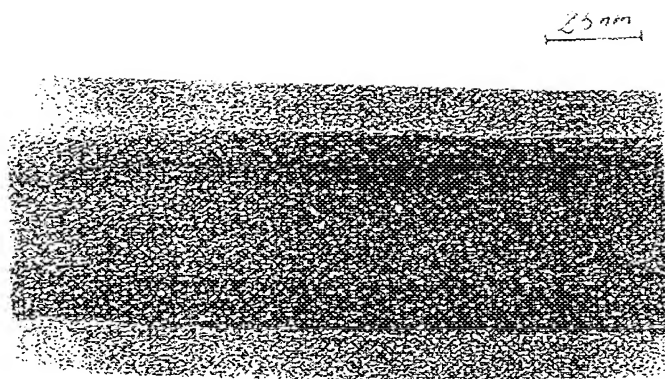


Figure 2b

(b)

【図3】

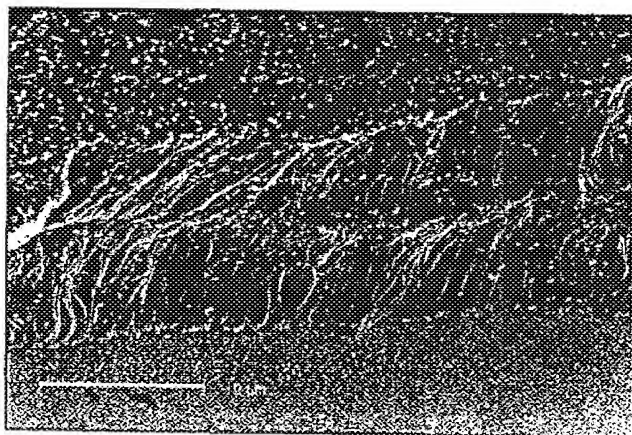


Figure 3

【図4a】

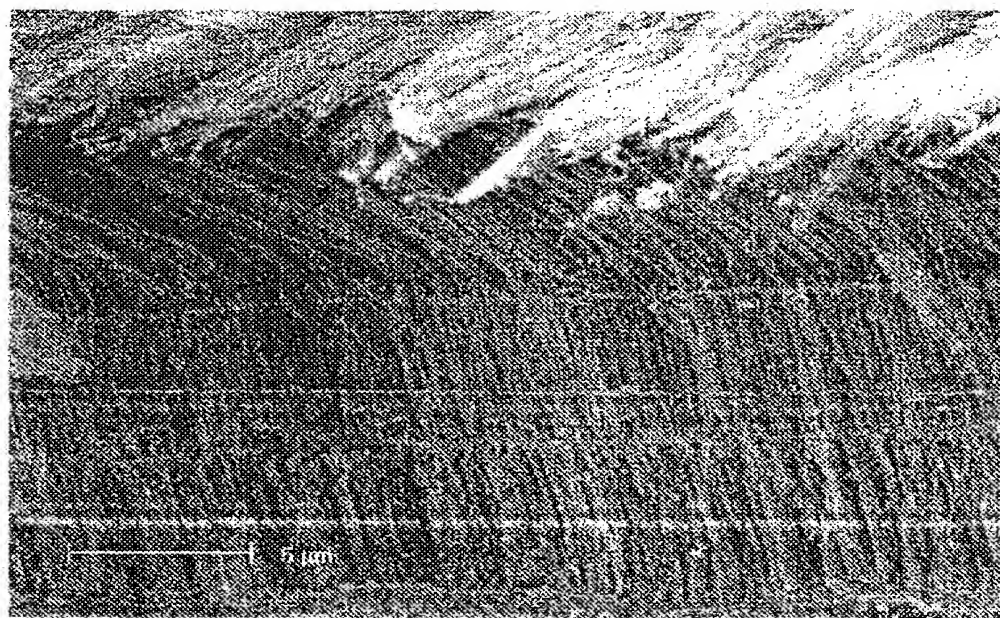


Figure 4a

【図4b】



Figure 4b

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/AU00/00324
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
Int. Cl. <sup>7</sup> : C01B 31/02, D01F 9/12, 9/127		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: as above		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched AU: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPAT, JAPIO and STN (Search terms: carbon nanotube and film)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/65821A (THE RESEARCH FOUNDATION OF STATE UNIVERSITY OF NEW YORK) 23 December 1999 See whole document	1-24
A	EP 0947466A (JAPAN FINE CERAMICS CENTER) 6 October 1999 See whole document	1-24
A	Chemical Physics Letters 316 (2000) 349-355, 21 January 2000, Structure and Growth of Aligned Carbon Nanotube Films by Pyrolysis, D-C Li	1-24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 8 May 2000		Date of mailing of the international search report 12 MAY 2000
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaustralia.gov.au Facsimile No. (02) 6283 3929		Authorized officer  ALBERT S. J. YONG Telephone No.: (02) 6283 2160

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.  
**PCT/AU00/00324**

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report				Patent Family Member	
WO	99/65821	US	5996127		
EP	947466	JP	10265208	WO	9842620

END OF ANNEX

---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

Fターム(参考) 4G046 CA00 CB03 CC01 CC02 CC06

CC08 CC09

4L037 CS04 FA05 PA06 UA04 UA15